

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-186693

(43)Date of publication of application : 27.07.1993

(51)Int.Cl.

C08L 83/04
 C08L 83/04
 C08K 3/00
 C08K 5/07
 C08K 5/17
 C08K 5/54
 C08K 5/57
 C08L 83/06
 C09D183/04
 C09D183/04
 C09J183/04

(21)Application number : 04-166201

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 24.06.1992

(72)Inventor : WENGROVIUS JEFFREY H
 LUCAS GARY M

(30)Priority

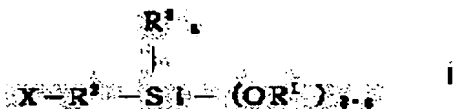
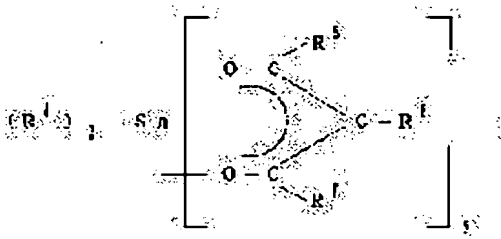
Priority number : 91 720554 Priority date : 25.06.1991 Priority country : US

(54) ADHESION ENHANCER FOR ROOM TEMPERATURE VULCANIZABLE SILICONE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an alkoxy functional vulcanizable organopolysiloxane compsn. obtained by adding a specific adhesion enhancer to a compsn. containing a polyalkoxy group terminated diorganopolysiloxane and a specific catalyst and enhancing the adhesion of a room temp. curable silicone compsn. to various substrates.

CONSTITUTION: The objective compsn. consists of 100 pts.wt. of a polyalkoxy group terminated diorganopolysiloxane wherein viscosity at 25° C is 100-1000000 cps and a silicon atom of each of polymer chain terminals is terminated by two or more alkoxy groups and an org. group is a monovalent 1-15C hydrocarbon group (A), a diorganotin bis(α-diketonato) condensing catalyst represented by formula I (B) and an adhesion enhancer of 1.0-50 pts.wt. of a product (C) obtained by reacting 100 pts.wt. of a silanol group-containing polysiloxane (i) and 0.1-10 pts.wt. of an org. functional polyalkoxysilane represented by formula (ii) at 10-150° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.1999
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.04.2001
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3269661
 [Date of registration] 18.01.2002
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-11803
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 09.07.2001

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186693

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R Z	8319-4 J		
	L R V	8319-4 J		
C 0 8 K 3/00				
5/07				
5/17				

審査請求 未請求 請求項の数10(全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-166201	(71)出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1番
(22)出願日	平成4年(1992)6月24日	(72)発明者	ジェフリー・ヘイワード・ウェングロビュ ウス アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコテ ィア、チャールズ・ストリート、822番
(31)優先権主張番号	7 2 0 5 5 4	(72)発明者	ギャリー・モーガン・ルーカス アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコテ ィア、セント・アンソニー・レーン、21番
(32)優先日	1991年6月25日	(74)代理人	弁理士 生沼 徳二
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

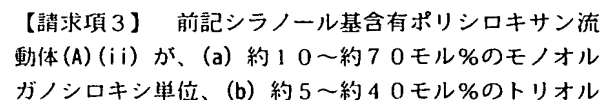
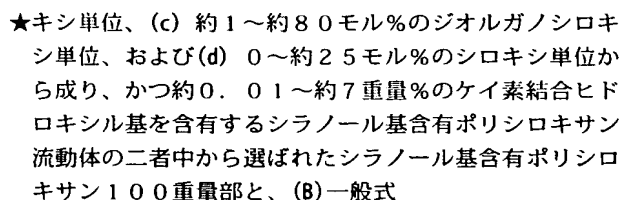
(54)【発明の名称】 室温加硫型シリコーン組成物用の付着性向上剤

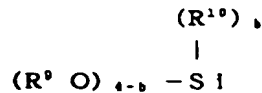
(57)【要約】

【目的】 種々の基体に対する、室温加硫型シリコーン組成物の付着性を向上せしめる。

【構成】 (1) ポリアルコキシ基末端停止ジオルガノポリシロキサンと、(2) 有効量のジオルガノスズビス(β-ジケトネート)縮合触媒とを含むアルコキシ官能性の室温加硫型オルガノポリシロキサン組成物に、更に、(3) 付着性向上剤を添加する。該付着性向上剤(3)は、(A) シラノール基含有ポリシロキサンと、(B) 有機官能性ポリアルコキシシランとの反応生成物である。上記成分(A)は、(i) 線状の、シラノール基末端停止ジオルガノポリシロキサン、或いは、(i i) シラノール基含有ポリシロキサン流動体、のいずれかである。該成分(i i)は、モノ、ジ、トリのオルガノシロキシ単位、及び、シロキシ単位から成り、且つ、ケイ素結合ヒドロキシル基を有する。

【化 1】





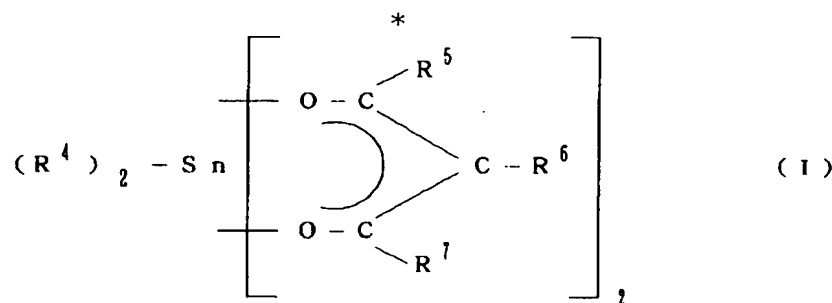
(式中、 R^9 はアルキル基、アルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルケトン基およびアルキルシアノ基から成る群より選ばれたC(1-8)脂肪族有機基、または、C(7-13)アラルキル基であり、 R^{10} は1価の置換または非置換C(7-15)炭化水素基であり、またbは0または1の整数である) によって表わされる約0.01~約20重量部のポリアルコキシシラン架橋剤、および

10

【請求項9】 前記成分(1)の100重量部当り約0.1~約10重量部の量でヒドロキシル基用のスカベンジャー化合物(4)を追加含有する請求項8の組成物。

【請求項10】 (a) (1) 25℃で約100~約100000センチポアズの粘度を有し、各々の重合鎖末端におけるケイ素原子が少なくとも2個のアルコキシ基で末端停止されており、かつ有機基が1価のC(1-15)炭化水素基であるような100重量部のポリアルコキシ基末端停止ジオルガノポリシロキサン、および(2) 一般式

【化2】



(式中、 R^4 は1価のC(1-18)炭化水素基および1価の置換炭化水素基から成る群より選ばれた基であり、また R^5 、 R^6 および R^7 は水素原子、 R^4 、 $-OR^4$ 、 $-Si(R^4)_3$ 、 $-OSi(R^4)_3$ 、アリール基、アシル基およびニトリル基から成る群より選ばれた同種ま

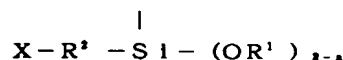
※たは異種の1価の基である) によって表わされる有効量のジオルガノスズビス(β -ジケトネート)縮合触媒の両成分から成るアルコキシ官能性の室温加硫型オルガノポリシロキサン組成物に、

(b) (A) (i) 一般式

(II)

(式中、各々のRは1~約10個の炭素原子を有する1価の炭化水素基を独立に表わし、またnは約2~約1000の範囲内の整数である) によって表わされる線状のシラノール基末端停止ジオルガノポリシロキサン、および(ii) (a) 約1~約80モル%のモノオルガノシロキシ単位、(b) 約0.5~約50モル%のトリオルガノシロ

★キシ単位、(c) 約1~約80モル%のジオルガノシロキシ単位、および(d) 0~約25モル%のシロキシ単位から成り、かつ約0.01~約7重量%のケイ素結合ヒドロキシル基を含有するシラノール基含有ポリシロキサン流動体の二者中から選ばれたシラノール基含有ポリシロキサン100重量部と、(B) 一般式

 R^1 

(III)

(式中、各々の R^1 および R^2 は1~約20個の炭素原子を有する1価の炭化水素基を独立に表わし、 R^2 は1~約20個の炭素原子を有する2価の飽和、不飽和または芳香族の炭化水素基であり、Xはアミド基、ホルムアミド基、イミダト基、尿素基、イソシアナト基、シアノ基、アクリルオキシ基、アシルオキシ基、エーテル基およびエポキシ基から成る群より選ばれた極性有機基であり、またaは0~2の範囲内の数である) によって表わされる少なくとも1種の有機官能性ポリアルコキシシラン約0.1~約10重量部とを約10~約150℃の範囲内の温度下で反応させることによって得られた生成物である約1.0~約50重量部の付着性向上剤、を混合

することを特徴とする、基体に対する室温加硫型組成物の付着性を向上させるための方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は付着性向上剤に関するものである。更に詳しく言えば、本発明は室温加硫型シリコーン組成物において使用するのに適する改良された付着性向上剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 一成分系の室温加硫型(RTV)シリコーン組成物は、保護被膜および封入被膜としてしばしば使用されている。かかる用途においては、RTVシ

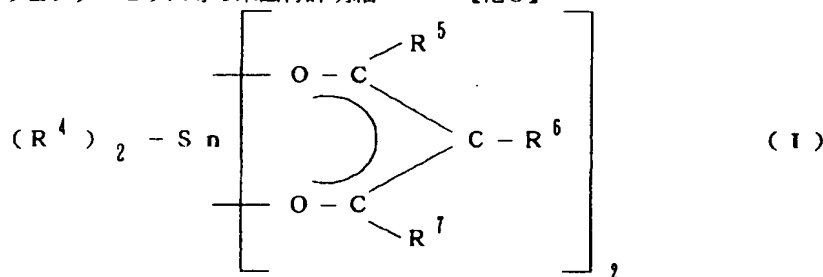
リコーンゴム組成物とそれによって被覆された基体との間にできるだけ強い結合力が存在することが要求される。

【0003】一成分系のRTVシリコーンゴム組成物の開発過程において、かかる組成物はプライマーを使用することなしに良好な付着性をもって該組成物を各種の基体に結合させることを可能にする自己接着添加剤（すなわち付着性向上剤）を含有することが所望されるようになった。このような付着性向上剤は、たとえば、ルーカス(Lucas)等の米国特許第4483973号およびウェングロビウス(Wengrovius)等の同第4863992号の明細書中に開示されている。尚、これらの米国特許、及び、後述の米国特許の全てを、本願中に取り入れるものとする。

【0004】ルーカス等の米国特許第4483973号明細書中には、アミノ基、エーテル基、エポキシ基、イソシアナト基、シアノ基、アクリルオキシ基およびアシルオキシ基の中から選ばれた官能基を有するシランを付着性向上剤として含有する一成分系のRTVシリコーンゴム組成物が開示されている。ウェングロビウス等の米国特許第4863992号明細書中には、N-トリアルコキシシリルアルキル基で置換されたアミドおよびイミド、N-モノ（トリアルコキシシリルアルキル）基で置換された尿素、N、N'-ビス（トリアルコキシシリルアルキル）基で置換された尿素、トリアルコキシシリルアルキルイソシアヌレートおよびモノ（N-トリアルコキシシリルアルキル）アルキレンジアミンから成る群より選ばれた付着性向上剤を含有する一成分系のRTVシリコーンゴム組成物が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のごときルーカス等およびウェングロビウス等の米国特許明細 *



【0009】（式中、 R^4 は1価のC(1-18)炭化水素基および1価の置換炭化水素基から成る群より選ばれた基であり、また R^5 、 R^6 および R^7 は水素原子、 R^4 、 $-OR^4$ 、 $-Si(R^4)_3$ 、 $-OSi(R^4)_3$ 、ア※
 $HO(R_2SiO)_nH$

（式中、各々のRは1〜約10個の炭素原子を有する1価の炭化水素基を独立に表わし、またnは約2〜約1000の範囲内の整数である）によって表わされる線状のシラノール基末端停止ジオルガノポリシロキサン、およ

*書中に開示された付着性向上剤の内の幾つかを特定のシラノール流動体と反応させ、そして得られた反応生成物をRTVシリコーン組成物中において付着性向上剤として使用すれば、それらの特許明細書中に開示されたものよりも優れた付着性を与える付着性向上剤が得られるという発見に基づいている。

【0006】上記のごときルーカス等およびウェングロビウス等の米国特許明細書中に開示されたポリシロキサン付着性向上剤を含有するRTV組成物並びに本発明において使用し得るシラノール流動体は、たとえば、1990年12月17日に出願されかつ本発明の場合と同じ譲受人に譲渡されたルーカス(Lucas)の同時係属米国特許出願第07/628776号、並びにルーカス(Lucas)の米国特許第4593085および4895918号の明細書中に開示されている。しかしながら、これらの特許文献中には、上記のごときポリシロキサン付着性向上剤とシラノール流動体との反応生成物を付着性向上剤として使用することは記載されておらず、またかかる反応生成物がそれらの特許文献およびルーカス等の米国特許第4483973号明細書中に記載されたポリシロキサン付着性向上剤よりも優れた付着性向上剤であることが示唆されているわけでもない。

【0007】

【課題を解決する為の手段】本発明に従えば、(1) 25℃で約100〜約100000センチポアズの粘度を有し、各々の重合鎖末端におけるケイ素原子が少なくとも2個のアルコキシ基で末端停止されており、かつ有機基が1価のC(1-15)炭化水素基であるような100重量部のポリアルコキシ基末端停止ジオルガノポリシロキサン、(2) 一般式(I)

【0008】

【化3】

※リール基、アシル基およびニトリル基から成る群より選ばれた同種または異種の1価の基である）によって表わされる有効量のジオルガノスズビス（β-ジケトネート）縮合触媒、並びに(3)(A)(i) 一般式
 (II)

び(ii)(a) 約1〜約80モル%のモノオルガノシロキシ単位、(b) 約0.5〜約50モル%のトリオルガノシロキシ単位、(c) 約1〜約80モル%のジオルガノシロキシ単位、および(d) 0〜約25モル%のシロキシ単位か

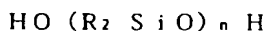
ら成り、かつ約 0.01～約 7 重量%のケイ素結合ヒドロキシル基を含有するシラノール基含有ポリシロキサン*



(式中、各々の R^1 および R^2 は 1～約 20 個の炭素原子を有する 1 価の炭化水素基を独立に表わし、 R^2 は 1～約 20 個の炭素原子を有する 2 価の飽和、不飽和または芳香族の炭化水素基であり、 X はアミド基、ホルムアミド基、イミダト基、尿素基、イソシアナト基、シアノ基、アクリルオキシ基、アシルオキシ基、エーテル基およびエポキシ基から成る群より選ばれた極性有機基であり、また n は 0～2 の範囲内の数である) によって表わされる少なくとも 1 種の有機官能性ポリアルコキシシラン約 0.1～約 10 重量部とを約 10～約 150℃の範囲内の温度下で反応させることによって得られた生成物である約 1.0～約 50 重量部の付着性向上剤、の諸成分から成ることを特徴とする、アルコキシ官能性の室温加硫型オルガノポリシロキサン組成物、が提供される。

【0010】

【作用】本発明に基づくアルコキシ官能性の室温加硫型※



によって表わされるものである。上記式中、各々の R は 1～約 10 個の炭素原子を有する 1 価の炭化水素基を独立に表わし、また n は約 2～約 1000、好ましくは約 4～約 50、そして最も好ましくは約 4～約 10 の範囲内の整数である。なお、 n は式(II)の重合体の粘度が 25℃で約 10～約 10000センチポアズ、好ましくは約 25～約 1000センチポアズ、そして最も好ましくは約 50～約 500センチポアズの範囲内にあるような値を有することが好ましい。

【0013】線状のシラノール基末端停止ジオルガノポリシロキサン(A)(i)は当業界において公知である各種の方法によって製造することができる。かかる方法の実例としては、ランペ(Lampe)の米国特許第 3888815 号およびピーターソン(Peterson)の同第 4250290 号の明細書中に記載されたものが挙げられる。本発明の目的にとっては、シラノール基含有ポリシロキサン(A)の最も好適な具体例は、モノオルガノシロキシ単位、シロキシ単位、トリオルガノシロキシ単位およびジオルガノシロキシ単位から成るシラノール基含有ポリシロキサン流動体(A)(ii)である。なお、以後はかかるシラノール基含有ポリシロキサン流動体(A)(ii)を簡単に「MDT流動体」と呼ぶことがある。

【0014】本発明において有用な MDT 流動体(A)(i) およびそれらの製造方法は当業界において公知であって、たとえば、ビアス(Beers)の米国特許第 4513115 号、ルーカス(Lucas)等の同第 4483973 号およびルーカス(Lucas)の同第 4895918 号の明細書中に開示されている。かかる流動体を製造するために

*流動体の二者中から選ばれたシラノール基含有ポリシロキサン 100 重量部と、(B)一般式

(III)

※オルガノポリシロキサン組成物は、上記のごとき特定の付着性向上剤を使用した結果として、各種の基体に対して改善された付着性を有している。

【0011】

【実施例】本発明の付着性向上剤は、シラノール基含有ポリシロキサン(A)と有機官能性ポリアルコキシシラン(B)との反応生成物である。シラノール基含有ポリシロキサン(A)は、下記に一層詳しく説明されるごとく、(i)下記式(II)によって表わされる線状のシラノール基末端停止ジオルガノポリシロキサン、または(ii)モノオルガノシロキシ単位、シロキシ単位、トリオルガノシロキシ単位およびジオルガノシロキシ単位から成るシラノール基含有ポリシロキサン流動体であり得る。

【0012】線状のシラノール基末端停止ジオルガノポリシロキサン(A)(i)は、一般式

(II)

は、(i)モノオルガノトリフルオロシラン、(ii)ジオルガノジクロロシラン、および(iii)オルガノトリクロロシラン、四塩化ケイ素または両者の混合物が適当なモル比率で混合され、そしてこれらの混合物をトルエンおよび水中に注入することによって共加水分解が行われる。かかる混合物が、反応を完了させるのに十分な時間にわたり、たとえば約 60℃の温度下で加熱される。油層が分離され、次いで(たとえば、炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムの水溶液で洗うことにより)中和される。濾過によって不溶分を除去し、次いで(たとえば、約 2mmHgの真空中において約 140℃に加熱することにより)脱蔵を行えば、MDT流動体が残留物として得られる。

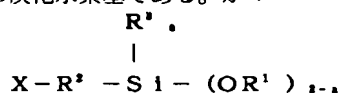
【0015】経済的な観点から見れば、最終組成物の粘度をできるだけ小さくしかつ架橋剤レベルを最小限に抑えるため、ケイ素結合ヒドロキシル基含量を 10 重量%未満に制限することが好ましい。そのためには、約 1%の炭酸ナトリウムの存在下で生成物を 110℃に加熱すればよい。シラノール縮合反応から生じた水は、たとえばトルエンとの共沸蒸留によって簡便に除去することができる。この場合には、蒸留によってトルエンを除去した後、使用に先立って生成物が濾過される。

【0016】MDT流動体(A)(ii)は、25℃で約 10～約 10000センチポアズ、好ましくは約 25～約 1000センチポアズ、そして最も好ましくは約 50～約 500センチポアズの範囲内の粘度を有することが好ましい。MDT流動体(A)(ii)は、(a)約 1～約 80モル%、好ましくは約 10～約 70モル%、そして最も好ま

9

しくは約20～約60モル%のモノオルガノシロキシ単位、(b) 約0.5～約50モル%、好ましくは約5～約40モル%、そして最も好ましくは約10～約30モル%のトリオルガノシロキシ単位、(c) 約1～約80モル%、好ましくは約10～約70モル%、そして最も好ましくは約20～約60モル%のジオルガノシロキシ単位、および(d) 0～約25モル%、好ましくは0～約5モル%、そして最も好ましくは0モル%のシロキシ単位から成っている。

【0017】MDT流動体(A)(ii)の有機基は、1～約10個の炭素原子を有する1価の炭化水素基である。か*



(式中、各々のR¹ およびR³ は1～約20個、好ましくは約1～約10個、そして最も好ましくは約1～約4個の炭素原子を有する1価の炭化水素基を独立に表わし、R² は1～約20個、好ましくは約1～約15個、そして最も好ましくは約1～約10個の炭素原子を有する2価の飽和、不飽和または芳香族の炭化水素基であり、Xはアミド基、ホルムアミド基、イミダト基、尿素基、イソシアナト基、シアノ基、アクリルオキシ基、アシルオキシ基、エーテル基およびエポキシ基から成る群より選ばれた極性有機基であり、またaは0～2の範囲内の数であって、好ましくは0に等しい)によって表わされるものである。

【0019】式(III)の有機官能性ポリアルコキシシランは当業界において公知であって、たとえば、米国特許第3888815、4472590、4483973および4826915号の明細書中に開示されている。R¹ およびR³ の実例としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのごときアルキル基；ビニル基、アリル基などのごときアルケニル基；シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などのごときシクロアルキル基；メチルフェニル基などのごとき単核アリール基；および3,3,3-トリフルオロプロピル基などのごときフルオロアルキル基が挙げられる。なお、各々のR¹ およびR³ はメチル基またはエチル基であることが最も好ましい。

【0020】式(III)中のR² は、1～約20個好ましくは約1～約10個の炭素原子を有するアルキレン基、またはフェニレン基のごときアリーレン基であることが好ましい。なお、R² はエチレン基またはプロピレン基であることが最も好ましい。Xは、アミド基、ホルムアミド基、イミダト基、尿素基、イソシアナト基、シアノ基、アクリルオキシ基、アシルオキシ基、エーテル基およびエポキシ基から成る群より選ばれた極性有機基である。なお、Xはアミノ基を表わさない。なぜなら、アミノ基は本発明において使用されるスズ縮合触媒と反応する傾向を示し、そしてかかる反応が最終のRTV組成物を不安定にすることがあるからである。

10

*かる1価の炭化水素基は1～約5個の炭素原子を有するアルキル基であることが好ましく、約1～約3個の炭素原子を有するアルキル基であることが一層好ましく、そしてメチル基であることが最も好ましい。シラノール基含有ポリシロキサン(A)は、約0.01～約7重量%、好ましくは約0.05～約5重量%、そして最も好ましくは約1～約4重量%のケイ素結合ヒドロキシル基を含有している。

【0018】有機官能性ポリアルコキシシラン(B)は、一般式(III)

(III)

【0021】上記式(III)の範囲内に含まれる化合物の実例としては、N-トリアルコキシシリルアルキル基で置換されたアミド、N-トリアルコキシシリルアルキルホルムアミド、N-トリアルコキシシリルアルキル基で置換されたイミド、N-モノ(トリアルコキシシリルアルキル)基で置換された尿素、N, N'-ビス(トリアルコキシシリルアルキル)基で置換された尿素、トリアルコキシシリルアルキルイソシアヌレートおよびトリアルコキシシリルアルキルエポキシドが挙げられる。

【0022】本発明において使用するために最も好適な有機官能性ポリアルコキシシランは、ポリアルコキシシリルアルキルイソシアヌレートおよびポリアルコキシシリルアルキルエポキシドである。これらの化合物のうちで最も好適なものは、トリアルコキシシリルアルキルイソシアヌレートおよびトリアルコキシシリルアルキルエポキシドである。

【0023】本発明において使用するために有用なポリアルコキシシリルアルキルイソシアヌレートの実例としては、1,3,5-トリス(メチルジメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(メチルジエトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートおよび1,3,5-トリス(トリメトキシシリルエチル)イソシアヌレートが挙げられる。これらのうちで最も好適なものは1,3,5-トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートである。

【0024】本発明において使用するために有用なポリアルコキシシリルアルキルエポキシドの実例としては、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランおよびγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。これらのうちで最も好適なものはγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランである。

【0025】本発明において使用するために好適な有機官能性ポリアルコキシシランは、1,3,5-トリス

11

(トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランまたはそれらの混合物である。なお、最も好適な有機官能性ポリアルコキシシランは、本発明の R T V 組成物と共に使用される基体の種類に応じて変わる。たとえば、コンクリート基体に対しては、1, 3, 5-トリス(トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレートと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの混合物が最も好適である。特定の基体に対して使用するための最良の有機官能性ポリアルコキシシランは、当業者にとって自明のごとく、特別な実験を行わなくても決定することができる。

【0026】本発明において使用するのに適したその他の有機官能性ポリアルコキシシランの具体例としては、N-(3-トリエトキシシリルプロピル) 尿素、N,N'-ビス(3-トリメトキシシリルプロピル) 尿素、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-p-ニトロベンズアミドおよびトリス(3-トリメトキシシリルプロピル) マレイミドが挙げられる。

【0027】有機官能性ポリアルコキシシラン(B) およびそれらの製造方法は、たとえば、ウェングロビウス等の米国特許第4863992号、ルーカス等の同第4483973号、同第3888815号および同第4472590号の明細書中に開示されている。1, 3, 5-トリス(トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレートのごときポリアルコキシシリルアルキルイソシアヌレート製造するためには、たとえば、対応するアルコキシヒドロシランを白金触媒の存在下で不飽和のイソシアヌル酸またはシアヌル酸エステルと反応させることにより、イソシアヌル酸核のアリル基の如き不飽和基にヒドロシランを付加させればよい。

【0028】 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランのごときエポキシ官能性ポリアルコキシシランを製造するための方法の一例に従えば、アリルグリシジルエーテルが白金触媒の存在下でトリメトキシヒドロシランと反応させられる。本発明の付着性向上剤は、100重量部のシラノール基含有ポリシロキサン(A) と約5〜約20重量部、好ましくは約7〜約15重量部、そして最も好ましくは約9〜約11重量部の有機官能性ポリアルコキシシラン(B) とを約10〜約150℃、好ましくは約80〜約130℃、そして最も好ましくは約90〜約110℃の温度下で反応させることによって製造される。かかる反応は、好ましくは攪拌を行いながら、適当な時間(通例は約0.5〜約3.0時間)にわたって実施される。希釈剤の使用も本発明の範囲内に含まれる

12

が、それが必要もしくは好適である場合は少ない。

【0029】シラノール基含有ポリシロキサン(A) と有機官能性ポリアルコキシシラン(B) との反応は触媒を必要としない。とは言え、所望ならば縮合触媒を使用することもできる。かかる目的のために使用するのに好適な縮合触媒は、ウェングロビウス等の米国特許第4863992号明細書中に開示された酸性アミン塩(たとえば、ギ酸のアミン塩)である。

【0030】シラノール基含有ポリシロキサン(A) と有機官能性ポリアルコキシシラン(B) との反応において使用し得る縮合触媒の量は、シラノール基含有ポリシロキサン(A) の100重量部当たり約0.01〜約1重量部、好ましくは約0.05〜約0.5重量部、そして最も好ましくは約0.08〜約0.15重量部の範囲内にあればよい。

【0031】本発明の付着性向上剤は、ウェングロビウス等の米国特許第4863992号明細書中に記載されているようなアルコキシ官能性 R T V シリコン組成物中において使用するのに適している。すなわち、本発明に従えば、(1) 25℃で約100〜約1000000センチポアズの粘度を有し、各々の重合鎖末端におけるケイ素原子が少なくとも2個のアルコキシ基で末端停止されており、かつ有機基が1価のC(1-15)炭化水素基であるような100重量部のポリアルコキシ基末端停止ジオルガノポリシロキサン、(2) 上記の一般式(I) によって表わされる有効量のジオルガノスズビス(β -ジケトネート) 縮合触媒、及び、(3) 上記に定義されたような約1〜約50重量部の付着性向上剤から成るようなアルコキシ官能性の R T V オルガノポリシロキサン組成物(以後は簡単に「R T V 組成物」と呼ぶ) が提供される。

【0032】本発明の R T V 組成物の成分(1) は、重合鎖の各末端が少なくとも2個のアルコキシ基によって末端停止されており、かつ25℃で約100〜約1000000センチポアズ好ましくは約5000〜約200000センチポアズの粘度を有するようなジオルガノポリシロキサンである。かかる重合体中の有機基は1価のC(1-15)炭化水素基である。

【0033】このようなポリアルコキシ基末端停止ジオルガノポリシロキサンは当業界において公知であって、たとえば、ウェングロビウス等の米国特許第4863992号明細書中に開示されている。成分(1) を構成する重合体は、一般式(IV)

【0034】

【化4】



10

20

 (R^{10}) 

30

40

50

することができる。式(IV)のポリアルコキシ基末端停止ジオルガノポリシロキサンは、各種の方法によって製造することができる。かかる方法の一例は、クーパー(Cooper)等の米国特許第3542901号明細書中に記載されている。この方法は、アミン触媒の存在下でポリアルコキシシランとシラノール基末端停止ジオルガノポリシロキサンとを反応させるものである。

【0041】式(1)の範囲内に含まれるスズ縮合触媒の実例としては、ジ(n-ブチル)スズビス(アセチルアセトネート)、ジ(n-ブチル)スズビス(ベンゾイルアセトネート)、ジエチルスズビス(ラウロイルアセトネート)、ジメチルスズビス(ピバロイルアセトネート)、ジ(n-オクチル)スズビス(アセチルアセトネート)、ジ(n-プロピル)スズビス(1, 1, 1-トリフルオロアセチルアセトネート)、ジ(n-ブチル)スズビス(エチルアセトアセテート)およびジ(n-ブチル)スズ(アセチルアセトネート)(エチルアセトア

セテート)が挙げられる。

【0042】本発明において使用するために好適なスズ縮合触媒は、ジ(n-ブチル)スズビス(アセチルアセトネート)である。RTV組成物の硬化を促進するのに有効なスズ縮合触媒の量は、たとえば、ポリアルコキシ基末端停止ジオルガノポリシロキサン(1)の100重量部当たり約0.01~約2.0重量部、好ましくは約0.1~約1.0重量部、そして最も好ましくは約0.2~約0.4重量部である。

【0043】成分(3)はここで論じられている付着性向上剤である。かかる付着性向上剤は、本発明のRTV組成物中において、成分(1)の100重量部当たり約1~約50重量部、好ましくは約5~約40重量部、そして最も好ましくは約10~約30重量部の範囲内の量で存在している。好適な実施の態様に従えば、本発明のRTV組成物は少量のヒドロキシル官能基用スカベンジャー(4)を追加含有している。

【0044】かかるスカベンジャー(捕捉剤)は、当業界において公知である任意のスカベンジャーであってよい。本発明におけるスカベンジャーは、組成物中の遊離ヒドロキシル基と反応して結合し、それによってヒドロキシル基が組成物中のアルコキシ基と反応するのを防止するような官能基を有する任意の化合物として定義される。このような点から見れば、かかるスカベンジャーは下記に説明されるごとくアルコキシ基とヒドロキシル基捕捉基とを含有する架橋剤兼スカベンジャーであってもよいのである。

【0045】本発明のRTV組成物中において使用するのに適したスカベンジャーは、たとえば、ルーカスの米国特許第4895918号、ジアーク(Dziark)の同第4417042号、ロックハート(Lockhart)の同第4467063、4477625、4499229および4499230号、並びにホワイト(White)等の同第4395526および4472551号の明細書中に開示されている。

【0046】本発明のRTV組成物中において使用するために好適なスカベンジャーはジアークの米国特許第4417042号明細書中に開示されたケイ素-窒素化合物であって、その実例としてはシラザンおよび水素含有アミンが挙げられる。本発明のRTV組成物中においてスカベンジャーとして使用するために好適なケイ素-窒素化合物はジシラザンおよびポリシラザンである。適当なシラザンの実例としては、ヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルテトラシラザン、トリメチルトリフェニルシクロトリシラザン、トリビニルトリメチルシクロトリシラザンなどが挙げられる。本発明において使用するために最も好適なポリシラザンはヘキサメチルシクロ-N-メチルトリシラザンであり、また最も好適なジシラザンはヘキサメチルジシラザンである。上記のごときスカベンジャーは、本発明のRTV組成物中にお

いて、ポリアルコキシ基末端停止ジオルガノポリシロキサン(1)の100重量部当たり約0.1~約1.0重量部、好ましくは約0.2~約0.8重量部、そして最も好ましくは約0.5~約0.7重量部の範囲内の量で存在している。

【0047】付着性向上剤(3)がそれに対する相乗剤として作用するシアノアルキルトリアルコキシシラン〔成分(5)〕と共に使用された場合、付着性の向上が最適化される場合が多い。かかるシアノアルキルトリアルコキシシランとしては、2-シアノエチルトリメトキシシラン(以後は「CETMS」と呼ぶ)または3-シアノプロピルトリメトキシシランがしばしば使用される。成分(5)が使用される場合、それは成分(1)の100重量部当たり約0.1~約5.0重量部、好ましくは約0.3~約2重量部、そして最も好ましくは約0.5~約1重量部の範囲内の量で存在するのが通例である。

【0048】本発明のRTV組成物はまた、かかる組成物中に常用されるその他の成分(たとえば、可塑剤、顔料および充填剤)をも追加含有することができる。本発明のRTV組成物は、少なくとも1種の充填剤〔成分(6)〕を追加含有することが好ましい。本発明のRTV組成物中に混入し得る充填剤としては、たとえば、二酸化チタン、ケイ酸ジルコニウム、シリカエーロゲル、酸化鉄、ケイソウ土、フュームドシリカ、カーボンブラック、沈降シリカ、ガラス繊維、ポリ塩化ビニル、石英粉末、炭酸カルシウムなどが挙げられる。本発明のRTV組成物中において使用するために好適な充填剤は補強充填剤であって、とりわけフュームドシリカが最も好ましい。

【0049】充填剤の使用量は、所望の用途に応じ、広範囲にわたって変化し得る。たとえば、ある種のシーラント用途においては、本発明のRTV組成物は充填剤を含まない状態で使用することができる。しかるに、結合材料の製造のごときその他の用途においては、ポリアルコキシ基末端停止ジオルガノポリシロキサン(1)の100重量%当たり700重量部以上もの充填剤を使用することができる。

【0050】本発明のRTV組成物はまた、建設用シーラントおよび漏水防止コンパウンドとして使用することもできる。それ故、充填剤の正確な使用量は組成物の所望の用途および使用する充填剤の種類のごとき因子に応じて異なる。好ましくは、成分(1)の100重量部当たり約5~約100重量部の充填剤が使用されるが、かかる充填剤中には約40重量部まで好ましくは約5~約40重量部の補強充填剤(たとえば、フュームドシリカ)を含有させることができる。

【0051】なお、オクタメチルシクロテトラシロキサンのごとき活性化剤でシリカ充填剤を前処理することが有利である場合が多い。好適な実施の態様に従えば、本発明のRTV組成物は式(I)のスズ縮合触媒とキレート

結合し得るβ-ジケトン〔成分(7)〕を追加含有する。かかるβ-ジケトン（以後は「キレート化剤」と呼ぶ）は、有効量で使用された場合、R T V組成物に改善された貯蔵安定性を付与することが判明している。本発明において使用するのに適したβ-ジケトンは、たとえば、ウェングロビウス等の米国特許第4863992号明細書中に開示されている。

【0052】価格および入手可能性の観点から見れば、好適なキレート化剤は2, 4-ペンタンジオンである。しかしながら、米国環境保護庁は2, 4-ペンタンジオンを神経毒、突然変異原、および吸入による発育阻害物質の可能性があるものと指定する重要新用途規則（S N U R）を最近発布した。このS N U Rは新たな消費製品中における2, 4-ペンタンジオンの使用を実質的に禁止するものであって、そのためにそれを含有するR T Vシーラントの市場性は大幅に制限されている。なお、相対的に見て無毒性の他種のβ-ジケトンを2, 4-ペンタンジオンの代りに使用することもできる。それらの実例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、1-フェニル-1, 3-ブタンジオン、2, 4-ヘキサジオンおよび5, 7-ノナンジオンが挙げられる。これらの無毒性β-ジケトンのうちで最も好適なものは2, 4-ヘキサジオンである。

【0053】上記のごときキレート化剤は、本発明のR T V組成物中において、ポリアルコキシ基末端停止ジオルガノポリシロキサン(1)の100重量部当り約0.01~約10重量部、好ましくは約0.2~約0.8重量部、そして最も好ましくは約0.3~約0.5重量部の範囲内の量で使用することができる。本発明のR T V組成物はまた、上記の一般式(V)によって表わされるポリアルコキシシラン架橋剤〔成分(8)〕を追加含有することができる。かかるポリアルコキシシラン架橋剤の実例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランおよびビニルトリメトキシシランが挙げられる。中でも、メチルトリメトキシシランが好適である。

【0054】上記のごときポリアルコキシシラン架橋剤は、本発明のR T V組成物中において、ポリアルコキシ基末端停止ジオルガノポリシロキサン(1)の100重量部当り約0.01~約20重量部、好ましくは約0.1~約2重量部、そして最も好ましくは約0.5~約1.0重量部の範囲内の量で使用されるのが通例である。本発明のR T V組成物はまた、25℃で10~5000センチポアズの粘度を有しかつ有機基が1~8個の炭素原子を有する1価の炭化水素基であるようなトリオルガノシル基末端停止ジオルガノポリシロキサン〔成分(9)〕を約1~約50重量部の量で追加含有することができる。このような線状ジオルガノポリシロキサンは可塑剤として有用である。かかる可塑剤はシラノール基を

有しないことが好ましいが、通例は約500ppmまでのシラノール基が存在している。なお、有機置換基はメチル基であることが好ましく、また粘度は25℃で10~1000センチポアズの範囲内にあることが好ましい。

【0055】このように、多くの好適な実施の態様においては、本発明のR T V組成物は成分(1)~(3)に加えて成分(4)~(9)を含有している。更にまた、本発明のR T V組成物中にはその他の化合物（たとえば、白金のごとき難燃剤）を含有させることもできる。本発明のR T V組成物は、当業界において公知の方法によって製造することができる。たとえば、全ての成分を同時に混合することによって本発明のR T V組成物を製造することができる。好ましくは、まず、ポリアルコキシ基末端停止ジオルガノポリシロキサン、シアノ官能性ポリアルコキシシランおよび充填剤の混合物が激しく混和される。その後、架橋剤、スズ縮合触媒、安定剤兼スカベンジャー、付着性向上剤およびその他の成分（たとえば可塑剤）が個別もしくは同時に添加され、そして無水条件下で十分に混合される。

【0056】本発明のR T V組成物は、石工用基体をはじめとする各種の基体上に塗布することができる。適当な基体の実例としては、アルミニウム、ガラス、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、鋼、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、ナイロンおよびコンクリートが挙げられる。

【0057】本発明を一層詳しく説明するため、以下に実施例を示す。なお、これらの実施例が本発明の範囲を限定するものと解すべきでない。実施例中において使用されるすべての部およびパーセントは重量に基づく値である。以下の実施例においては、次の用語は下記に記載されるような意味を有している。

【0058】「MDT流動体」は、モノメチルシロキシ単位、シロキシ単位またはそれらの混合物、トリメチルシロキシ単位およびジメチルシロキシ単位を含有し、かつ25℃で約15センチポアズの粘度および約0.5重量%のシラノール基含量を有するシラノール基含有ポリシロキサン流動体を意味する。このMDT流動体は、2.29重量%のトリメチルクロロシラン、75.20重量%のジメチルジクロロシランおよび22.52重量%のメチルトリクロロシランから成る混合物を共加水分解することによって調製されたものである。

【0059】「D₄」はオクタメチルシクロテトラシロキサンを意味する。「ABS」はアクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体を意味する。「PVC」はポリ塩化ビニルを意味する。「%CF」は凝集破壊の百分率を意味する。

【0060】

【実施例1】実施例1は、本発明の範囲内に含まれる付着性向上剤の調製法を示すものである。1100gのM

19

D T流動体および1100gのD₄を窒素雰囲気中において105℃に加熱した。次いで、加熱された混合物に116gのトリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートと0.8gのiBu₂NHおよび0.4gのギ酸(縮合触媒)と共に添加した。3時間にわたって上記の温度に保持した後、反応の完了が²⁹Si-NMRによって確認された。すなわち、MDT流動体上のSiOH基が完全に消費されると共に、重合鎖に結合し*

20

*た新しいSi基の出現が確認されたのである。

【0061】

【実施例2】実施例2は、本発明の付着性向上剤を含有するRTV組成物の調製および性質を例示するものである。押出機を用いて下記の諸成分を混合することによってRTV組成物を調製した。

【0062】

成 分	重量部
25℃で130000センチポアズの粘度を有するCH ₃ (CH ₃ O) ₂ Si基末端停止ジメチルポリシロキサン	100
シアノエチルトリメトキシシラン	1.5
D ₄ -処理フュームドシリカ	15
(CH ₃) ₂ (OCH ₃)Si基末端停止可塑化用流動体	15
実施例1の反応生成物	20
CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	1.5
Bu ₂ Sn(2,4-ペンタンジオネート) ₂	0.45
2,4-ペンタンジオン	0.45

実施例2において調製されたRTV組成物は下記のごとき物理的性質を有していた。

【0063】不粘着時間=35分

7日間の硬化後における性質:

ショアA硬さ=12

破断点伸び=604%

破断点引張強さ=170psi

50/100/150%の伸び率におけるモジュラス=28/37/46未硬化のRTV組成物を100℃で24時間にわたり加熱してから7日後における性質:

ショアA硬さ=10

破断点伸び=604%

※破断点引張強さ=179psi

20 50/100/150%の伸び率におけるモジュラス=28/37/46実施例2において調製されたRTV組成物を14日間にわたって硬化させた後における180°乾燥剥離付着性(Dry Peel Adhesion)を測定し、そして結果を下記表1中に示す。また、実施例2において調製されたRTV組成物を14日間にわたり硬化させてから7日間にわたり水中に浸漬した後における180°凝集破壊特性(Cohesive Failure)を測定し、そして結果をやはり下記表1中に示す。

【0064】

※30 【表1】

表 1

乾燥剥離密着性および凝集破壊特性(実施例2)

基 体	乾燥剥離密着性 (psi/%CF)	凝集破壊特性 (psi/%CF)
ガラス	30/100	20/100
陽極処理アルミニウム	26/100	17/100
圧延仕上アルミニウム	27/100	27/100
ジュラナ	31/100	24/100
プライマー処理モルタル	17/100	0/0
亜鉛めっき鋼	24/100	25/100
PVC	28/100	26/100
ABS	24/100	18/100
ポリフェニレンオキシド	26/50	24/50
ポリアクリレート	0/0	25/100
ポリアミド	23/100	31/100

【0065】

【実施例3】実施例1の反応生成物の代りに20重量部のMDT流動体を使用した点を別にすれば、実施例2の場合と同じ処方に従ってRTV組成物を調製した。実施例3において調製されたRTV組成物を14日間にわた

って硬化させた後における180°乾燥剥離付着性を測定し、そして結果を下記表2中に示す。また、実施例3において調製されたRTV組成物を14日間にわたり硬化させてから7日間にわたり水中に浸漬した後における180°凝集破壊特性を測定し、そして結果をやはり下

記表2中に示す。

【0066】

*【表2】

*

表 2

乾燥剥離密着性および凝集破壊特性（実施例3）

基 体	乾燥剥離密着性	凝集破壊特性
	(psi/%CF)	(psi/%CF)
ガラス	15/0	0/0
陽極処理アルミニウム	0/0	0/0
圧延仕上アルミニウム	0/0	0/0
フルオロカーボン塗布鋼	0/0	0/0
プライマー処理モルタル	0/0	0/0
亜鉛めっき鋼	0/0	0/0
PVC	20/50	0/0
ABS	25/100	0/0
ポリフェニレンオキシド	0/0	0/0
ポリアクリレート	0/0	0/0
ポリアミド	0/0	0/0

【0067】

※従ってRTV組成物を調製した。

【実施例4】押出機の使用により、下記のごとき処方に※

成 分	重量部
25℃で13000センチポアズの粘度を有するCH ₃ (CH ₃ O) ₂ Si基末端停止ジメチルポリシロキサン	100
D4-処理フュームドシリカ	16
25℃で約100センチポアズの粘度を有する線状ジメチルポリシロキサン	20
MDT流動体	10
CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	0.75
1, 3, 5-トリメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート	1.0
Bu ₂ Sn(2, 4-ペンタンジオネート) ₂	0.4
2, 4-ペンタンジオン	0.3

【0068】

★TV組成物を14日間にわたって硬化させた後における

【実施例5（比較例）】MDT流動体を省き、かつCH₃(CH₃O)₂Si基末端停止ジメチルポリシロキサンを100重量部でなく110重量部の量で使用した点を別にすれば、実施例4の場合と同様にしてRTV組成物を調製した。実施例4および5において調製されたR★

180°乾燥剥離付着性を測定し、そして結果を下記表3中に示す。

【0069】

【表3】

表 3

乾燥剥離密着性（実施例4および5）

基 体	乾燥剥離密着性(psi/%CF)	
	実施例4	実施例5
ガラス	36/100	27/100
アルクラッド	34/100	35/100
陽極処理アルミニウム	32/100	9/0
フルオロカーボン塗布鋼	27/100	28/100
ポリ塩化ビニル	32/100	22/90
コンクリート	37/100	16/10

また、実施例4および5において調製されたRTV組成物を上記硬化後に7日間にわたって水中に浸漬した後に、180°湿潤剥離付着性（Wet Peel Adhesion）

を測定し、そして結果を下記表4中に示す。

【0070】

【表4】

表 4

湿潤剥離密着性 (実施例4および5)

基 体	湿潤剥離密着性 (psi/%CF)	
	実施例 4	実施例 5
ガラス	26/100	35/100
アルクラッド	30/100	28/100
陽極処理アルミニウム	22/100	0/0
フルオロカーボン塗布鋼	21/100	12/0
ポリ塩化ビニル	24/100	29/90
コンクリート	40/50	15/0

【0071】

*とき処方に従ってRTV組成物を調製した。

【実施例6 (比較例)】押出機の使用により、下記のご*

成 分	重量部
25℃で130000センチポアズの粘度を有するCH ₃ (CH ₃ O) ₂ Si基末端停止ジメチルポリシロキサン	100
D4-処理フュームドシリカ	16
25℃で約100センチポアズの粘度を有する線状ジメチルポリシロキサン	20
MDT流動体	10
CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	0.75
1, 3, 5-トリリス (3-トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート	1.0
Bu ₂ Sn (2, 4-ペンタンジオネート) ₂	0.4
2, 4-ペンタンジオン	0.3
CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	0.75
ヘキサメチルジシラザン	1.0
シアノエチルトリメトキシシラン	1.0

【0072】

※【0073】実施例6および7において調製されたRTV組成物を14日間にわたり硬化させてから7日間にわたり水中に浸漬した後における180°湿潤剥離付着性を測定し、そして結果を下記表5中に示す。

【実施例7】MDT流動体および1, 3, 5-トリリス (3-トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレートを省き、かつ実施例1の方法に従って調製された生成物1.1重量部を添加した点を別にすれば、実施例6の場合と同様にしてRTV組成物を調製した。

※

【0074】

【表5】

表 5

湿潤剥離密着性 (実施例6および7)

基 体	湿潤剥離密着性 (psi/%CF)	
	実施例 6	実施例 7
ガラス	20/100	27/100
陽極処理アルミニウム	25/100	26/100
圧延仕上アルミニウム	21/75	23/100
フルオロカーボン塗布鋼	26/100	26/100
コンクリート	0/0	20/100
ポリ塩化ビニル	25/100	31/100
ABS	27/100	30/100
ポリフェニレンオキシド	29/100	28/100
ポリアクリレート	0/0	23/100
ポリアミド	29/100	33/100
ポリカーボネート	0/0	21/100

上記の実施例は、本発明において使用される付着性向上剤の有用性を実証していると共に、本発明のRTV組成

物が総合的に優れた物理的性質を有することをも実証している。

【 0 0 7 5 】

【発明の効果】本発明に係る付着性向上剤（3）を添加

することにより、基体に対する室温加硫型（R T V）シリコン組成物の付着性が向上せしめられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 K 5/54				
5/57				
C O 8 L 83/06	L R X	8319-4 J		
C O 9 D 183/04	P M T	8319-4 J		
	P M U	8319-4 J		
C O 9 J 183/04	J G H	8319-4 J		